

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **53-093390**

(43)Date of publication of application : **16.08.1978**

(51)Int.Cl.

H01B 9/02

(21)Application number : **52-007596**

(71)Applicant : **HITACHI CABLE LTD**

(22)Date of filing : **26.01.1977**

(72)Inventor : **KAWADA SHICHIRO
SHIMAZAKI YUKIO
TAKAHATA NORIO**

(54) **POWER CABLE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a good property for both exfoliation from and adhesiveness to the insulation layer, by constructing the external semi-conductive layer with a mixed substance of specific proportion of three components, graft copolymer, butadiene - acrylonitrile copolymer and ethylene copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開

昭53—93390

⑪Int. Cl.²
H 01 B 9/02

識別記号

⑫日本分類
60 B 4
60 C 11

庁内整理番号
7337—52
7037—52

⑬公開 昭和53年(1978)8月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭電力ケーブル

⑮特 願 昭52—7596

⑯出 願 昭52(1977)1月26日

⑰発 明 者 川和田七郎

日立市日高町5丁目1番地 日

立電線株式会社研究所内

同 島崎行雄

日立市日高町5丁目1番地 日

立電線株式会社研究所内

⑱発 明 者 高畑紀雄

日立市日高町5丁目1番地 日

立電線株式会社研究所内

⑲出 願 人 日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1

番2号

⑳代 理 人 弁理士 佐藤不二雄

明 細 書

発明の名称 電力ケーブル

特許請求の範囲

導体上に形成されたオレフィン重合体(ポリオレフィン重合体も含む)より成る絶縁体の周上に外部半導電層が形成されており。この外部半導電層は。(1)塩素化ポリエチレンに塩化ビニルをグラフト共重合させて成るグラフト共重合体 (2)ブタジエン-アクリロニトリル共重合体および(3)エチレン共重合体をこれらの3成分の混合比に関する三角座標(第1図)において点A(50%, 20%, 30%), B(30%, 20%, 50%), H(20%, 30%, 50%), C(20%, 50%, 30%), D(30%, 50%, 20%) E(50%, 30%, 20%), を各頂点とした六角形の枠内に入るような割合にて混合せしめた混合物と、導電性カーボンブラックとの混合物により構成されていることを特徴とする電力ケーブル。

発明の詳細な説明

本発明は絶縁体と外部半導電層とが良好に密着していると共に必要に応じて外部半導電層を極めて容易にはく離することのできる電力ケーブルに関するものである。

高圧用の電力ケーブルは、外部電界の集中を緩和するために、絶縁体の外周に外部半導電層が形成されている。

すなわち、添付図面第2図に示すように、導体1上に内部半導電層2、ポリエチレン等の絶縁体3、外部半導電層4が順次形成された構造にある。このような電力ケーブルを接続する場合、外部半導電層4を、絶縁体3にきずをつけることなく、剝離させることが要求される。

すなわち、外部半導電層と絶縁体との過度の接着は、絶縁体からの外部半導電層のはく離を著しく困難なものとし、端末処理作業に多くの時間や労力あるいは熱線性を必要とするようになる。然るに従来この種半導電層として最良されているエチレン-ビニルエステル共重合体をベースレジソとした半導電層は、それがこの半導電層が多



されている一所次ではあるけれども、絶縁体を構成するオレフィン重合体と極めて強力に接着する性質を有していることから、絶縁体からのはく離が不可能となり、ためにケーブル端末処理作業を著しく困難なものにしていた。

本発明は絶縁体と外部半導電層とが良好に密着していると共に必要に応じて極めて容易に外部半導電層をはく離することができ、しかも外部半導電層に対し優れた引張強さや耐熱老化性など必要性を付与し得た電力ケーブルの提供を目的として為されたものである。

本発明は、塩素化ポリエチレンに塩化ビニルをグラフト共重合させてなるグラフト共重合体とブタジエン-アクリロニトリル共重合体とエチレン共重合体をこれら3成分の混合比に関する三角座標(第1図)において点A(50%, 20%, 30%), B(30%, 20%, 50%), H(20%, 30%, 50%), C(20%, 50%, 30%), D(30%, 50%, 20%), E(50%, 30%, 20%)を各頂点とした六

角形の枠内に入るような割合にて混合せしめた混合物A 10.0重量部と、導電性カーボンブラック10~90重量を主体とした混和物によりその外部半導電層を構成したことを特徴とする電力ケーブルである。

前記のオレフィン重合体(ポリオレフィン重合体も含む)としては、たとえばポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体等が使用され、外部半導電層を構成する一成分としてのエチレン共重合体としては、上記オレフィン重合体で例示されたエチレン共重合体類が使用される。

グラフト共重合体は、たとえば塩素化ポリエチレンを塩化ビニルモノマーで膨潤または溶解させ、水分散系において有機過酸化物やアゾン化合物等と触媒して反応させること等により得られるもので、塩素化ポリエチレンを幹ポリマーとしてこれに塩化ビニルがグラフト共重合し

た分子構造を有するものである。

次に本発明の実施例について説明する。

外部半導電層はそれぞれ別々の各実施例、参考例及び従来例に示された組成から構成され、ポリエチレン100重量部、ジクミルパーオキサイド2.5重量部及び2,6-ジ-tert-ブチルフェノール0.3重量部から成る未架橋のポリエチレン絶縁体と同時に135℃の温度で導体周上に押出される。

次に200℃で30分間加熱加圧されることによりポリエチレン絶縁体は架橋され、有機過酸化物を含む外部半導電層にあつては同時にこれも架橋化される。なお、別々のグラフト共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びエチレン-エチルアクリレート共重合体の配合単位はベースレジン中に占めるそれぞれの重量%であり、これら成分以外の各成分の配合単位は100重量部に対する重量部である。

又、アクリロニトリル量、酢酸ビニル量及びエチルアクリレート量はそれぞれ重量%であり、更に

物のアルファベットはベースレジンの中でベースレジン構成成分の混合比を示す第1図の三角座標中の各アルファベットにそれぞれ相当するものである。

上記の各実施例及びその特性を第1表と第3表に示す。

外部半導電層のベースレジンを構成する各成分はそれぞれ次のような機能を発揮し、それによつて本発明の目的が達成されている。

即ち、グラフト共重合体は絶縁体と半導電層間のはく離性を確保し、同時に半導電層に対して十分な引張強さを付与し、はく離作業時における当該半導電層の切断を防止するために重要な成分であり、又ブタジエン-アクリロニトリル共重合体は絶縁体と半導電層間のはく離性を確保し、同時に半導電層に対して良好な伸び特性を付与することにより外部半導電層はく離時の座屈強度を高めることになり、更には加工性を良好に維持する存在となる。

しかし、混合比が50%以上になると耐熱老化性が著しく悪化して、IP規格に規定された耐熱老

老化性に不合格となる。

エチレン共重合体は外部半導電層と絶縁体との適度な接着性を確保する意味で必要な成分であり、更には耐熱老化性を良好に維持する存在となる。

これら各成分にはそれぞれ与えられた機能を達成するために特定された配合量の制限が必要であり、その量はAIEC規格に規定されたはく離強度に基づいて設定される。同規格に定められたはく離強度は0.9~5.5kg/125mm幅であり、これを満足するための各成分の配合量が第1図の三角座標に示されている。

即ち、第1図においてグラフト共重合体が50%、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体が20%及びエチレン共重合体が30%に相当する点A、同じく(30%、20%、50%)の点B、(20%、30%、50%)の点H、(20%、50%、30%)の点C、(30%、50%、20%)の点D、(50%、30%、20%)の点Eを各頂点とする六角形の枠内に在ることが必要である。グラフト共重合体が点C(又はB)に

であり、これが不十分な場合にははく離作業中にはく離片が切断し作業遂行に著しい困難を来すようになる。

エチレン共重合体が点D(又はE)に達しない領域では絶縁体との接着力が不足するようになると、共に耐熱老化性が不十分となる。又、点Bを越える領域になると絶縁体に対する接着力が大きくなるためはく離が困難となる。

ベースレジンに対する導電性カーボンブラックの配合量も重要であり、その量は導電性カーボンブラックの質によつて適量が増えらる。

導電性カーボンブラックの量はその質によつて変化し、アセチレンブラックあるいは導電性フーネスブラックにおいては40重量部に満たない場合には導電性が不足するようになり、逆に90重量部を越えるときには熔融時の流動性が低下して加工性が悪くると共に伸び特性が不十分なものとなる。また特殊な構造をもつ導電性カーボンであるケッチンブラックEC(ライオン・アクゾー社製)では多くの場合、グラフト共重合体の併

用しない領域では外部半導電層のはく離が困難になると共に引張強さが不十分なものとなり、逆に点A(又はE)を越える領域では過度のはく離性から屈曲力あるいはヒートサイクル作用時に外部半導電層のはく離してコロナ放電を招くようになる。

ブタジエン-アクリロニトリル共重合体が点A(又はB)に達しない場合には伸び特性の不足からはく離時の座屈強度が不十分なものとなり、逆に点C(又はD)を越える領域になると耐熱老化性が不十分となる。

このはく離時の座屈強度ははく離作業が多くの場合半導電層の端部を一部はく離させ、これを完全に折り返して引きはがすように行われることから、折り返し部にクラックが発生し易い問題があり、従つてこれを防止するためには高い座屈強度が必要となる。

又、引張強度もこれは前述したようにグラフト共重合体の混含量によつても左右される特性であるが、良好なはく離作業を行うためには重要な特性

ポリマーとして適用される塩素化ポリエチレンの塩素含有量は、25~45重量%程度であり、塩化ビニルのグラフト結合量は30~80重量%である。

又、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体のアクリロニトリル結合量は15~55重量%のものが好ましい。

又、エチレン共重合体としては主にエチレン-酢酸ビニル共重合体を使用されるが、特に酢酸ビニル結合量が20~50重量%の範囲内にあることが好ましく、その熔融指数は0.5~400程度である。

各種エステル系可塑剤、エポキシ化合物、植物油あるいは磷酸エステル系可塑剤、などの各種可塑剤を加えることは当然考えられ、更には金属石けん類、無機酸鉛塩、有機金属化合物、エポキシ化合物等の安定剤やステアリン酸、ラウリン酸等の滑剤あるいはフェノール化合物、アミン化合物、硫黄系化合物等の酸化防止剤などが必要に応じて外部半導電層に加えられる。

ケーブル絶縁体は多くの場合、架橋されるが、その場合外部半導電層は架橋化されても架橋化されなくとも良い。

そして架橋、非架橋の如何に拘わらず、上述したベースレジジン中3成分の混合割合及び導電性カーボンブラック質と量は極めて重要な条件となる。

外部導電層の架橋化はたとえばジ・クミルパーオキサイド、25-ビス(ヒープチルパーオキシ)25-ジメチルヘキシン-3、1,3-ビス(ヒープチルパーオキソプロピル)ベンゼン等の有機過酸化物などを混入し、これを加熱することにより行なわれるが、その場合、エチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート等の多官能モノマーを添加して架橋効率を高めるようにしても良い。

絶縁体と外部半導電層の形成手段としては種々考えられる。

絶縁体と外部半導電層とを同時に押出しても良く、あるいは絶縁体を一旦押出した後、外部導電層を押出すようにしても良い。架橋化する必要の

のあるときにはたとえ上述のようにして、絶縁体と外部半導電層とを押出形成した後加熱架橋工程が付加される。

次に特性の試験方法について説明する。

(1) 体積抵抗率は外部導電性を構成するための混合物からそれぞれ1mm厚さの試験シートを固整し、JIS-K-6723により測定した。

実施例4を除いては何れも180℃の熱プレス加熱により30分間架橋した。

(2) 耐熱老化性はIP規格(66-524)により測定した。即ち、上記(1)の試験シートから採取した試験片を121℃の老化試験機中に168時間入れて熱老化を行った後、試験片を取り出して、JIS-K-6201により引張試験を行った。その時の伸びの絶対値が100以上で合格とした。

(3) はく離強度は絶縁体上から125mm幅の外部半導電層をはく離するのに要した力であり、AIEC規格(5-71)に規定された方法、即ち片端部を固定し、はく離片をケーブル

軸線とが常に90°の角度を保つようにして700mm/分の速度にてはく離することにより測定した。

(4) 引張強さは上記(3)のはく離過程におけるはく離片切断の有無を表示した。

(5) 座屈強度は絶縁体から一部はく離した外部半導電層を絶縁体と接合している末はく離の外部半導電層上に180°折り返し、これを700mm/分の速度にてケーブル軸方向に引張ることによりはく離した場合の上記折り返し部におけるクラック発生の有無を表示した。

(6) ゲル分率は上記(1)の試験シートから採取した試料を70℃のテトラヒドロフラン中に24時間浸漬した後の元の試料中樹脂分に対する不溶分中樹脂分の重量%である。

前述した参考例、従来例及びその特性を第2表と第4表を示す。

図面の簡単な説明

第1図は本発明のケーブルにおけるグラフト共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体

およびエチレン共重合体の混合比に関する三角座標、第2図はこの種ケーブルの一例を示す断面図である。

1:導体、2:内部半導電層、3:絶縁体、

4:外部半導電層。

代理人 弁理士 佐藤 不二雄

100



参事例4	116	106	143	1027	185
不合格	合格	合格	合格	合格	合格
-	03-08	09-06	10-03	11-03	12-03
切斷	断絶なし	同左	同左	同左	-
-	断絶なし	同左	同左	同左	-
73	84	16	63	80	

昭和 年 52.4.05 日

特許庁長官 片山石郎殿

事件の表示

昭和 52 年 特 許 願 第 7596 号

発明の名称 電力ケーブル

補正をする者

事件との関係 特 許 出願人

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

名 称(512) 日立電線株式会社

代表者 内 藤 正 之

代 理 人 平 100

居 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

日立電線株式会社内

氏 名(7918) 弁護士 佐 藤 不 二 雄

電話東京(216)1611(大代表)

補正命令の日付

昭和 52 年 8 月 29 日

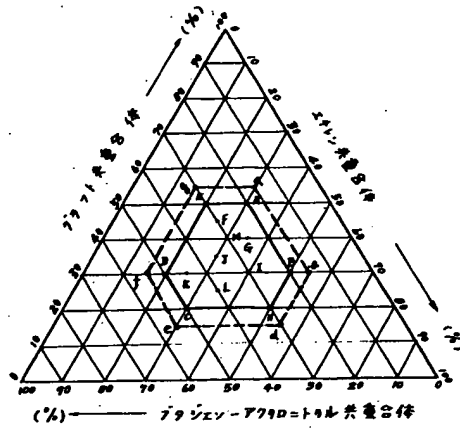
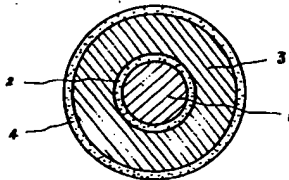


図 2



補正の対象

願書添付の第1～第4表

補正の内容

別紙の通り

添付書類の目録

(1) 第1～第4表

各1通

以 上

第 1 表

ベースレジン			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
			P	Q	H	I	J	K	L	M	A	B	C	D	E	O
グラフト共重合体 (塩素化ポリエチレン 中の塩素量 85)	塩化ビニル	40	45	40	—	—	85	—	—	—	50	80	20	80	50	40
	グラフト量	60	—	—	20	80	—	80	25	40	—	—	—	—	—	—
ブタジエン-アクリロ ニトリル共重合体	アクリロニトリ ル量	20	80	25	—	—	—	45	40	—	—	20	50	50	80	25
		85	—	—	80	80	85	—	—	80	20	—	—	—	—	—
エチレン-酢酸ビニル 共重合体	酢酸ビニル量	80	—	85	50	—	—	—	85	—	—	—	—	—	—	85
		45	25	—	—	40	80	25	—	—	80	50	80	20	20	—
エチレン-エチルアクリレート共重合体 (エチルアクリレート量 20)			—	—	—	—	—	—	—	80	—	—	—	—	—	—
三塩基性硫酸鉛			8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
ステアリン酸鉛			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
2,6-ジ-tert-ブチルフェノール			0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
ポリプロピレンアジベート			—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エポキシ化大豆油			—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,8-ビス(4-ブチル-オキシソプロピル ベンゼン)			1	1	1	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
導電性カーボンブラック	アセチレン	60	—	65	60	—	—	65	60	70	60	—	—	65	—	90
	フアーンズ	—	70	—	—	60	60	—	—	—	—	60	—	—	60	—

第 2 表

ベースレジン			参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6	参考例7	従来例
			a	b	d	e	f	g	g	—
グラフト共重合体(塩素化ポリエチレン 中の塩素量 85)	塩化ビニルグラ	40	55	80	15	15	80	55	40	—
	フト量	60	—	—	—	—	—	—	—	—
ブタジエン-アクリロニトリル共重合体	アクリロニトリ ル量	20	—	15	80	55	—	—	25	—
		85	15	—	—	—	55	80	—	—
エチレン-酢酸ビニル共重合体	酢酸ビニル量	80	—	—	—	—	—	—	85	—
		45	80	55	55	80	15	15	—	100
エチレン-エチルアクリレート共重合体(エチルアクリレート量 20)			—	—	—	—	—	—	—	—
三塩基性硫酸鉛			2	8	8	8	8	8	8	—
ステアリン酸鉛			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—
2,6-ジ-tert-ブチルフェノール			0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
ポリプロピレンアジベート			—	—	—	—	—	—	—	—
エポキシ大豆油			—	—	—	—	—	—	—	—
1,8-ビス(4-ブチル-オキシソプロピル)ベンゼン			1	1	1	1	1	1	1	1
導電性カーボンブラック	アセチレン	70	60	60	—	65	—	100	60	—
	フアーンズ	—	—	—	60	—	60	—	—	—

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
体 積 抵 抗 率 (g/cm ³)	210	45	140	206	156	66	121	280	128	184	89	177	107	10以下
耐 熱 老 化 性	合 格	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左
は く 離 強 度 (kg/125mm)	11~24	12~26	35~45	42~47	27~38	34~46	45~51	10~18	10~15	50~54	47~52	31~45	10~14	18~25
引 張 強 さ	異状なし	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左
屈 曲 強 度	異状なし	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左	同 左
ゲ ル 分 率 (%)	55	62	71	—	68	68	67	61	56	75	71	69	52	58

	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6	参考例7	従 来 例
体 積 抵 抗 率 (g/cm ³)	180	180	162	116	196	145	10以下	165
耐 熱 老 化 性	合 格	同 左	同 左	不 合 格	不 合 格	不 合 格	合 格	同 左
は く 離 強 度 (kg/125mm)	0.7~1.0	5.8~6.1	5.5~6.5	—	0.8~0.8	0.2~0.6	1.5~2.8	はく離せず
引 張 強 さ	異状なし	同 左	同 左	切 断	異状なし	同 左	同 左	—
屈 曲 強 度	クラック発生	異状なし	同 左	—	異状なし	同 左	同 左	—
ゲ ル 分 率 (%)	48	78	76	78	64	46	68	80